 報 文

(昭和 30 年 10 月 10 日 受理)

 羊毛繊維の機械的性質の研究
 第1報 羊毛繊維の応力緩和

東京工業大学 石 川 欣 造

MECHANICAL BEHAVIOR OF WOOL FIBERS. (1) STRESS RELAXATION OF WOOL FIBERS

By Kinzo Ishikawa

Relaxation curves of wool fiber stretched 10–25 per cent in aqueous media and phenol solution have been firstly determined. A conditioning temperature of 50°C was chosen, being as high as can be used without chemically damaging the wool fiber. Conditioning for half an hour at this temperature between measurements resulted in reproducible relaxation curves, as long as the period of extension of the fiber did not exceed 30 per cent.

An apparatus used is constructed with the magnetostriction constructed for measuring the relaxation of stretched fiber. The output from the strain meter is applied to inkwriting oscillograph from the start for 10 seconds and after this time range value of valve voltmeter was measured.

From the relaxation curves the reciprocal absolute temperatures corresponding to each test and the time required to attain the stress of $3.5 \times 10^6 \text{ g/cm}^2 \sim 4.75 \times 10^6 \text{ g/cm}^2$ are obtained. The points for each specified stress are seen to lie in straight line. From the slope of these lines, the energies of activation for relaxation process in water are found from each deformation (15, 20 and 25 per cent) to be approximately 10Kcal, 20Kcal and 25–30 Kcal.

The amount of breaking of hydrogen bonds depends on the concentration of phenol solution and temperature. With increasing temperature and concentration of phenol solution the rate of the stress relaxation becomes smaller than under the wet condition. Supplementary measurements of relaxation at various humidity were performed during 1/10 sec ~ 3000 sec applying the former method. The each relaxation curve may be shifted log time scale and master relaxation curve may be constructed.

(Received 10. 10. 1955)

1. 緒 言

種々の高分子物において共通であるが、羊毛とか毛髪の力学的諸性質の時間依存性は非常に明瞭である。一方法として急激に伸長してその変形量を一定に保って張力の変化を調べる実験が行われている。この種のものの拡張として polyisobutylene の如き無定形高分子固体においては時間範囲の広範な測定が行われ Thermo-rheological Simple 等の仮定によって generalized curve が作られその緩和時間の分布形等の問題が詳しく論ぜられている。しかし結晶性の高分子であり、

方向性を有する紡織繊維は種々測定が行われているが、前者のようにはっきりした結論は得られていない。繊維中でも羊毛の如きケラチン繊維はその分子構造及び微細構造の複雑さは他に比を見ない。羊毛繊維の応力緩和の実験は最初 Speakman¹⁾ が行い、ついで彼等は毛髪に実験を拡張している²⁾。また disulphide 結合の種々の薬品による切断の過程と張力の緩和とを試薬中における応力の緩和速度が結合の切断速度に等しいと仮定して、Eyring³⁾ 等はその反応性について研究した。また最近毛髪について Wood が capacitometer 及び spring を用いて 1/20 秒から 100,000 秒程度につ

いて10~50%程度の伸長量、温度を14.9~34.7°Cに変化してS字型の応力緩和曲線を得て、始めの部分は主として二次的な結合特に水素結合の影響が大きいとし、後の部分は disulphide 結合の切断によるものとして若干の実験を行っている。本実験では比較的短時間の応力緩和を種々の水分含有量即ち水素結合の破壊の程度を種々変化して測定した。また更に破壊の程度を進めるために、フェノール溶液で羊毛繊維を膨潤し同様に応力緩和を測定した。

2. 装置及び試料

実験装置は6個の試料を附してそれぞれ測定が行えるようになっており一応長時間の測定も行えるようになってはいるが、本実験では比較的短時間部分の測定を主として行ったので個々に歪計を移動して測定を行った。温湿度は一応調整できるようになっている。加温は恒温水槽中で行い、湿度調整は種々の塩類飽和溶液を使用した乾燥時は P_2O_5 を用いた。張力の時間的変化の短い部分はインクライターで記録させ5秒以上はメーターで読んだ。伸張機構は特別なものでなくただ手で押下げるのみであるが矢張り若干振動が入るために $1/10$ 秒の値はやや信頼性が少ないようである。引張速度は伸長度によって若干異なるが100%/秒程度であった。張力はわれわれの実験室で広般に使用している磁歪管を利用したもので測定した。

試料は Lincoln 種の羊毛を用い、エーテル、アルコールそれぞれ8時間宛抽出を行った。試長は20cmとし、数個所顕微鏡で太さを測定してできるだけ均質なものをとった。平均の太さは50 μ 程度であった。Wood⁴⁾等は断面を正確に求め、異状のものはとり除いたりしているがわれわれのところではその点余り厳密に行わなかった。羊の生長条件も明らかでなく或る程度厳密さを欠くのは止むを得ない。

3. 実験結果

a. 水中における応力緩和

水中においては羊毛は特異な挙動を示し、Speakman²⁾によれば変形時間が3分程度で30%を越えない伸長の際には一昼夜水中でコンディショニングをすれば大体元の性質にかえり殆んど同一の強伸度曲線を描くと報告されており30%以内の変形における mechanochemical な微細な研究の進展に寄与した。この方法を Feughelman⁵⁾ はクリープの実験に適用して、

3~10分以内、伸長度30%以内でコンディショニングを50°C 1時間行って再現性ある結果を得た。本実験もこの範囲内において行うために3分以内で伸長量も10~50%以内において行い、コンディショニングは Feughelman と同一条件の50°C 1時間行い再現性を検討したが良好であった。条件の類似した2本の試料で伸長度、温度を変化して測定した結果が第1図~第4図である。低温側においては Wood が行った結果と同様に10~数10秒にわたって比較的急激に減少する部分が表われる。これは主として二次結合(水素結合)の切断過程から起るものと考えられる。温度が次第に上昇するにつれてその表われ方が少しづつ減少してくる。10~15%では数10秒程度の範囲の緩和部分で差が

Fig. 1 Stress relaxation of wool fibre. Extended 10% in water.

Fig. 2 Stress relaxation of wool fibre. Extended 15% in water.

Fig. 3 Stress relaxation of wool fibre. Extended 20% in water.

Fig. 4 Stress relaxation of wool fibre. Extended 25% in water.

表われているが100秒程度からは殆んど同様な挙動を示している。しかし20~25%では始めも終りもかなりの差が表われてくる。変形量の少ない場合特に15%以下ではX線的には未だ殆んど α 型を保っていると考えられるので無定形部分における比較的弱い水素結合の滑脱による応力の減少が大きく表われている。それ等は温度の上昇による熱運動の容易さと滲透程度の増加による水素結合の切断量の増加によって始めの部分で差異が生ずるが分子変形量が少ないのでこれに対する温度の影響は少なく余り差が表われないのであろう。しかしもし長時間この試料を緩和させれば $10^4 \sim 10^5$ 秒附近において多分高温側においては disulphide 結合の切断が推進されて張力の減少は甚だしくなると考えられる。

Wood⁴が少し行っているがその温度範囲が狭く更にこの点は今後の検討を必要とする。

変形が20%以上になると分子鎖の $\alpha \rightarrow \beta$ への転移が若干起るものと考えられ、それに附随した分子鎖の流れが起るものと考えられ、その流れが温度上昇による溶媒和変化及びその結果としての水素結合の破壊の程度の変化によって比較的差を生じてくるのであろう。

次いで或る張力になった時間を求めて各温度で比較して見掛け上の活性化エネルギーを求めて見た。これは Leaderman⁶が各種の繊維のクリープについて行ったものと同様な考え方にもとづくものであるが Leaderman の場合には各種荷重を変化した場合の primary creep の範囲をとり各温度で測定を行い、それぞれの変形量になった時間をもって活性化エネルギーを求めているが比較的単純な再生繊維素及び醋酸繊維素の場合にはどの荷重も殆んど平行な関係をもってよく一致した値が得られている。本実験の場合に夫々の張力値

と時間の関係をとると第5図~第7図の如くなって必ずしも直線にならないが一応50°Cを除外して20°C~40°Cの範囲を考えれば大略直線となり一応平行に近い直線が得られそれより見掛けの活性化エネルギーを求めると25%の場合には25~30 Kcal程度であり、20%では20 Kcal程度、15%では10~15 Kcal程度の値が一応得られる。これを分子論的に意味づけるにはかなりの飛躍があって、困難である。Leaderman の場合は primary creep の範囲のもので primary creep の活性化エネルギーであったが、本実験の場合も同様に50°C、1 hr のコンディショニングで可逆な範囲の

Fig. 5 Plot of $\log t$ against inverse absolute temperature. Extended 15% in water.

Fig. 6 Plot of $\log t$ against inverse absolute temperature. Extended 20% in water.

Fig. 7 Plot of $\log t$ against inverse absolute temperature. Extended 25% in water.

二次結合の切断についての見掛けの活性化エネルギーであると考えられる。

b. フェノール中の応力緩和

短時間部分の応力緩和は水素結合の切断によるものが多いと考えられ Wood は 1/20 秒あたりからの値を求めているが本実験ではそのような短時間の測定は振動のために行うことができず、前述の如くに Wood⁴⁾ 程の急激な張力の低下は見られなかった。しかしなお相当な速度の緩和が見られた。これに寄与している水素結合を更に破壊すれば始めの急激な部分がなくなる筈であり Wood⁴⁾ は 98 % の蟻酸中でその実験を行っている。水素結合を有効に切断するものとして蟻酸、Li Br 等があり何れも結晶の内部まで作用し X 線図の結晶形を消失させ殆んどゴム状の弾性となる程度であるが更に若干弱いものとして、フェノールとか $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 等があるがこの場合はフェノールを使用した。塩類の場合には繊維中へのイオンの滲透割合によって水素結合の切断程度が異なる。Li Br では 100cc 中に 50 gr を必要とする高濃度である。蟻酸の場合も無水物に近い方が有効に切断をする。フェノールの切断程度はそれらより可成り弱いことが荷重伸長曲線から想像される。本実験では濃度を 3 %, 5 %, 7 %, と変化し温度は前と同様に 20°, 30°, 40°, 50°C と変えて行った。何れもフェノールに浸漬して 30 分後に実験を開始したので完全に平衡になっているか否か若干疑問がある。また測定後の試料が水洗、コンディショニング

グで元にかえるかも知疑点があったのでそれぞれ異った試料を用いた。但し太さは前の実験と同一であった。第 8 図は 20°C の場合であって、3 % では未だ十分に水素結合を切断するに至っていないと考えられるが 5 % では相当量の切断が行われた。Alexander の結果⁷⁾

Fig. 8 Stress relaxation of wool fibre. Extended 15% in phenol solutions at 20°C.

Fig. 9 Stress relaxation of wool fibre. Extended 15% in phenol solutions at 30°C.

からしても 3 % では 5 %, 8 % の場合と比較すると荷重伸長曲線に差が少ない。3 % 程度では 20°C ~ 30°C では若干の切断は起るが十分には切断ができぬものと考えられる。30°C (第 9 図) の場合も 20°C と大差はないが差異は若干増大してきている。20°C と比較すると最初の応力減少が甚だしい。40°C (第 10 図) では 3 %, 5 %, 7 % 何れも相当接近してきている。特に 7 % の曲線と水中における同温度のものとを比較すると、10 秒附近までの張力減少が全く見られなくなり初めの部分に寄与した水素結合分が切断していったと考えられる。50°C (第 11 図) になれば何れも 3 %, 7

Fig. 10 Stress relaxation of wool fibre. Extended 15% in phenol solutions at 40°C.

Fig. 11 Stress relaxation of wool fibre. Extended 15% in phenol solutions at 50°C.

%, 5%, 何れも全く示さずこの温度になれば3%程度以上で十分に効果があることが分る。ここで若干興味あることは水素結合の切断が増加するに従ってその緩和曲線の形(傾斜)が未処理の曲線の長時間部分に表われてくるのに似てくる。これは後で述べる湿度による影響の場合に含湿量の多寡によってその有する水素結合の破壊程度が異なるのであるが、この場合も同様である。同一伸長量で水素結合の破壊程度を種々変更して実験を行えば一連のゴム等で見られるような generalized relaxation curve に似たものが求められるのではないかと考えられる。勿論この場合において応力緩和の範囲は何れも Leaderman が creep の実験で行っているように一応可逆の範囲で行うことが望ましい。

c. 各種相対湿度中の応力緩和

親水性の紡織繊維では湿度の影響は重要な因子である。3000秒までの応力緩和を相対湿度を五酸化磷、塩

化マグネシウム、食塩、水を用い変化し、なお水中でも測定した。相対湿度はそれぞれ大略○附近、及び30%, 75%, 100%, 附近である。測定時間が長いので Speakman の如きコンディショニングによる回復は考えなかった。また湿度の低い場合には急激に大变形量を与えると試料の切断が多く起ったので10%以上の变形は与えなかった。湿度が低く変形量が大い場合には応力の緩和速度も大きく、次第に湿度が大になると水素結合の破壊される量も多くなって低下速度がフェノールの場合或いは水中で温度を変えた場合と同様に表われてくる。既に発表した⁶⁾ ナイロンの場合では可成り明瞭な変曲点が表示されてその位置が温度、湿度、変形量によって移動を示し、比較的単純な関係があるようであった。実験を通じて見ると種々の緩和時間を有する結合機構が考えられそれらが水和により短かい緩和時間を有する結合機構から次第に消滅して行くものと考えられる。水和度の増大とともにその緩和曲線は次第に水和度小なる場合の長時間部分即ち緩和時間の大きな部分に対応するものと見られ、一応吸湿量を適当に選定してやれば曲線の数軸上の移動によって一般化された曲線も得られるであろう。しかし本測定では試料の差異による分散が大きく実験の精度も余りよくなかったので第12図にそれぞれの測定結果のみ示した。その形態及び吸湿量から上記のことが大略想像できる。

Fig. 12 Stress relaxation of wool fibre in various humidities.

本研究を行うに際して種々御援助下さった白樫教授、
試料を供与された牧島助教授に感謝を表します。なお
本研究の大部分は第3回レオロジー討論会で発表した。

文 献

- 1) J. B. Speakman ; *Proc. Roy. Soc.*, B103 107 (1928)
- 2) J. B. Speakman, S. Y. Shah ; *J. Soc. Dyers. Col.*, 57 108 (1941)
- 3) E. Eying, E. T. Kabu, D. J. Montgomery ; *Text. Res. J.*, 20, 87 (1950) 22, 765 (1952), 22, 778 (1952)

- 4) G. C. Wood ; *J. Text. Inst.*, 45, T462 (1954)
- 5) M. Feughelman ; *J. Text. Inst.*, 45, T630 (1954)
- 6) H. Leaderman. *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers*. Washington, D. C. Textile Foundation (1943)
- 7) P. Alexander ; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 53, 653 (1951)
- 8) 白樫, 石川, 松本 ; 繊維学会昭和30年春期大会

アメリカにおける合成繊維生産高

(単位 100万ポンド)

	フィラメント	ステープル	計
1954 計	285.0	58.8	343.8
1955 1~3	70.7	23.3	94.0
4~6	65.5	25.7	91.2
7~9	65.9	28.4	94.3
10~12	71.9	27.9	99.8
計	274.0	105.3	379.3
平均	68.5	26.3	94.8

(出所 : Textile Organon)

アメリカにおける織物生産高

(単位 100万リニアヤード
タイヤ関係のみ100万ポンド)

		1953	1954	1955	1955/1954 %
綿織物		10,203	9,773	10,090	+ 3
毛織物		338	278	311	+12
絹織物		38	30	35	
(含交織)					
レーヨンアセテート	100 % フィラメント	1,052	839	867	
	100 % ステープル	442	429	520	
	フィラメント・ステープル	139	115	112	
	混紡交織	207	205	281	
	ビロード家具等	63	72	102	
合成繊維	小計	1,903	1,660	1,882	+13.5
	100 % ナイロン	315	350	373	+ 6.5
	その他合織	149	205	281	+37.0
タイヤコード織物	小計	464	555	654	+18.0
	綿(除 Chafer)	16	13	16	
	ナイロン	18	30	50	+ 67
	レーヨン(織物)	352	264	320	
	レーヨン(コード)	78	60	86	+25.5
	綿(Chafer)	57	47	51	
(単位 100 万ポンド)	小計	521	414	523	+26.5

(出所 : Textile Organon)